

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000036314  
PUBLICATION DATE : 02-02-00

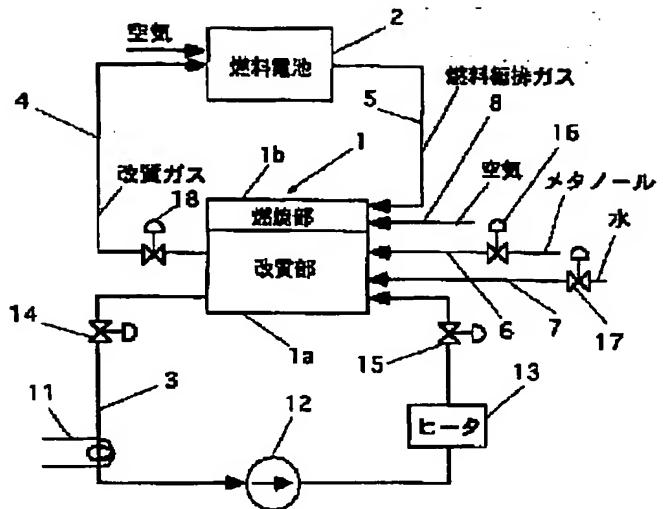
APPLICATION DATE : 16-07-98  
APPLICATION NUMBER : 10201963

APPLICANT : ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND  
CO LTD;

INVENTOR : WATABE TAKENORI;

INT.CL. : H01M 8/04

**TITLE : FUEL REFORMER WITH RECIRCULATION LINE**



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reformer which prevents drop of the function of a reforming catalyst using a recirculation line in the event the reformer stops.

**SOLUTION:** A reformer 1 reforms the fuel with water using a catalyst and produces a reformed gas containing hydrogen and is equipped with a recirculation line 3 circulating the gas inside the reformer from the outlet of reformer to the inlet, wherein the recirculation line 3 is furnished with an outlet valve 14 and an inlet valve 15 at the reformer outlet and inlet, respectively, and the configuration further includes a cooler 11 to remove the contained water by cooling the gas and a recirculating blower 12 to circulate the gas, and when the reformer stops, the fuel and water inflowing and the reformed gas outflowing are shut off, and the outlet valve 14 and inlet valve 15 are opened, and the blower 12 and cooler 11 are operated so that the remaining gas in the reformer is turned into a dry gas chiefly consisting of hydrogen gas.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

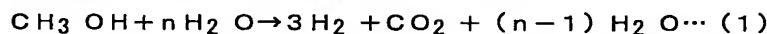


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料と水とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを冷却して水分を除去する冷却器とガスを循環する再循環プロワとを設け、改質器停止時、燃料と水の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワと冷却器を稼働して改質器内の残留ガスを水素を主体とするドライな改質ガスとすることを特徴とする再循環ラインを備えた改質器。

【請求項2】 燃料と水とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを循環する再循環プロワと、ガスを加熱するヒータと、水素ガスのみ透過する水素透過膜とを設け、改質器停止時、燃料と水の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワとヒータを稼働して改質器内の残留ガスを水素ガスとすることを特徴とする再循環ラインを備えた改質器。

【請求項3】 燃料と水と空気とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを循環する再循環プロワと、ガスを加熱するヒータと、水素ガスのみ透過する水素透過膜とを設け、改質器停止時、燃料と水と空気の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワとヒータを稼働して



ここで  $(n-1)\text{H}_2\text{O}$  は余剰水分である。この反応は  $250 \sim 300^\circ\text{C}$  で行われ、吸熱反応である。改質触媒として Cu-Zn 系等が用いられ、還元状態で用いられる。これらの触媒表面に液体が付着したり、触媒が酸化したりすると触媒としての機能を有しなくなる。

【0004】改質器を停止した場合、改質器中にメタノールおよび水分等が改質されず残るため、そのままの状態にしておくと、改質器停止時、メタノール、水分等が改質触媒の表面に付着し、触媒の性能が低下する。また部分酸化を用いる改質器では、改質に酸素を用いるため、そのままだと、停止中に改質触媒が酸化される。このため窒素等で長時間バージして触媒表面を十分ドライな状態にするとともに、酸素が残らないようにしてから停止している。また、特開昭63-44934号公報には、改質運転に先立ち酸化物状態にある改質触媒を還元させるため、別系統から水素ガスを改質器に供給する装置が記載されている。特開平7-267603号公報に

改質器内の残留ガスを水素ガスにすることを特徴とする再循環ラインを備えた改質器。

【請求項4】 燃料と水と空気とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを冷却して水分を除去する冷却器と、ガスを循環する再循環プロワと、ガス中の酸素を燃焼する触媒燃焼器とを設け、改質器停止時、燃料と水と空気の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワと冷却器と触媒燃焼器とを稼働して改質器内の残留ガスを水素ガスを主とするドライな改質ガスとすることを特徴とする再循環ラインを備えた改質器。

## 【発明の詳細な説明】

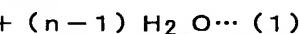
## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池の改質器に係わり、特に再循環ラインを設け、改質器停止時に改質触媒の機能低下を防止する様にした改質器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池（PEFC）は室温でも発電でき、高い出力密度が得られることから、小型の定置型、可搬電源や電気自動車用の電源として期待されている。燃料電池は電池本体と、この電池本体に空気を供給する装置と、水素を主とするガスを供給する改質器よりなり、燃料としてはメタノールを用いるものが一般的である。このメタノールを用いる改質器はメタノールと水蒸気の混合ガスを、改質触媒の存在下で反応させることにより原料のメタノールを改質して水素を主とする改質ガスにする。

【0003】メタノールと水蒸気の反応式は次のようになる。



は、改質触媒が酸化され易い改質器入り口側に水素リッチな改質ガスを送り込む装置を設け、改質運転に先立って改質触媒を還元する作業を短時間に効率的に行う装置が記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】燃料電池を電気自動車の電源として用いる場合、停止時窒素バージする方式は多量の窒素ボンベ等の窒素供給装置を必要とし車載用電源に適さない。特開昭63-44934号記載の装置も多量の水素ボンベ等の水素供給装置を必要とし車載用電源に適さない。また、特開平7-267603号公報記載の装置は改質器停止時改質触媒が酸化するのは防止せず、酸化した改質触媒を起動時還元して使用する装置である。

【0006】本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたもので、改質器停止時の水分、メタノール等の改質触媒表面への付着、および改質触媒の酸化を再循環ラインを

用いて防止するようにした改質器を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1の発明では、燃料と水とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを冷却して水分を除去する冷却器とガスを循環する再循環プロワとを設け、改質器停止時、燃料と水の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワと冷却器を稼働して改質器内の残留ガスを水素を主とするドライな改質ガスとする。

【0008】改質器停止時に燃料ガスと水の流入および改質ガスの流出を遮断し、改質器内部のガスを閉じ込めるとともに、再循環ラインの出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワと冷却器を稼働して、閉じ込められたガスを循環し、冷却器で水分とメタノールをドレンとして除去する。この後再循環プロワを停止し、出口弁と入り口弁を閉鎖することにより、改質器停止時の水分、メタノール等の改質触媒表面への付着を防止することができる。

【0009】請求項2の発明では、燃料と水とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを循環する再循環プロワと、ガスを加熱するヒータと、水素ガスのみ透過する水素透過膜とを設け、改質器停止時、燃料と水の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワとヒータを稼働して改質器内の残留ガスを水素ガスにする。

【0010】請求項2の発明は、請求項1の発明が、再循環ラインに冷却器を設け水分、メタノールを除去して水分およびメタノールの改質触媒への付着を防止したのに対し、ヒータと水素透過膜を設け、水素のみ透過させ、残留ガスを水素ガスにする。水素透過膜が効率よく作動する温度があるので、ヒータにより循環ガスをこの温度になるよう加熱する。(1)式で示したようにメタノールと水蒸気が反応するとCO<sub>2</sub>も発生する。改質触媒によっては、このCO<sub>2</sub>も触媒の活性低下の原因となるので、水素透過膜により、CO<sub>2</sub>、メタノールおよび水分を除去することにより、改質器停止時の水分、メタノール等の改質触媒表面への付着を防止することができる。

【0011】請求項3の発明では、燃料と水と空気とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改

質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを循環する再循環プロワと、ガスを加熱するヒータと、水素ガスのみ透過する水素透過膜とを設け、改質器停止時、燃料と水と空気の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワとヒータを稼働して改質器内の残留ガスを水素ガスにする。

【0012】燃料と水蒸気による改質反応は(1)式で説明したように吸熱反応であるため、改質器は外部より加熱する必要がある。これに対し、燃料と水と空気とを反応させると、先ず燃料の一部と空気中の酸素とが部分酸化して発熱し、この熱により燃料の残部と水蒸気が(1)式の吸熱反応を行い、改質ガスを生成するので、外部加熱は不要になる。この場合も、請求項2の発明と同様に、再循環ラインにヒータと水素透過膜を設け、水素のみ透過させ残留ガスを水素ガスにすることにより、改質器停止時の水分、メタノール等の改質触媒表面への付着を防止することができるとともに、酸素による改質触媒の酸化を防止することができる。

【0013】請求項4の発明では、燃料と水と空気とを触媒により改質して水素を含む改質ガスを生成する改質器において、改質器内部のガスを改質器出口より入り口に循環する再循環ラインを設け、この再循環ラインの改質器出口側に出口弁、入り口側に入り口弁を設け、さらにガスを冷却して水分を除去する冷却器と、ガス中の酸素を燃焼する触媒燃焼器とを設け、改質器停止時、燃料と水と空気の流入および改質ガスの流出を遮断し、出口弁と入り口弁を開とし、再循環プロワと冷却器と触媒燃焼器とを稼働して改質器内の残留ガスを水素ガスを主とするドライな改質ガスにする。

【0014】請求項4の発明は、請求項3の発明が、最循環ラインにヒータと水素透過膜を設け、改質器内の残留ガスを水素ガスのみにするのに対し、冷却器と触媒燃焼器を設け、冷却器により水分、メタノールをドレンとして除去するとともに、改質器に供給された空気中の酸素と改質ガス中の水素を用いて触媒燃焼器で燃焼する。この燃焼によって発生する水分は冷却器によりドレンとして除去される。改質ガス中の酸素は水素よりもずっと少ないので、酸素がなくなると燃焼が停止し、水分の発生もなくなる。その後、冷却器、最循環プロワを停止し、出口弁と入り口弁を開鎖することにより改質器停止時の水分、メタノール等の改質触媒表面への付着を防止することができるとともに、酸素による改質触媒の酸化を防止することができる。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。図1は第1実施形態の再循環ラインを有する改質器の構成を示す図である。燃料電池システムは、改質ガスを生成する改質器1と、この改質ガスと

空気により発電する燃料電池2とから構成され、改質器1には本発明の再循環ライン3が設けられている。改質器1は(1)式で示す改質反応を行う改質部1aと、改質反応に必要な熱を供給する燃焼部1bとからなり、改質部1aにはCu-Zn系等の改質触媒が充填されている。燃料電池2は改質ガスが供給される燃料極と空気が供給される空気極からなり、電池反応により発電し、燃料極より排ガスを排出する。なお、燃焼部1bは、必ずしも改質器と一体とする必要はなく、別置きでもよい。また燃焼部1bの燃料も燃料極排ガスではなく、メタノールでもよい。

【0016】改質部1aより燃料電池2の燃料極に改質ガスライン4が設けられている。改質ガスライン4には改質部1a側に改質器出口弁18が設けられ、改質部1aで発生した改質ガスを燃料極に供給する。燃料極と燃焼部1bとを結ぶ排ガスライン5が設けられ、燃料極で発生し未燃焼成分を含む排ガスを燃焼部1bへ供給する。改質部1aには、燃料としてメタノールを供給する燃料ライン6と、水を供給する水ライン7が設けられ、燃料ライン6には燃料供給弁16が設けられ、水ライン7には水供給弁17が設けられている。

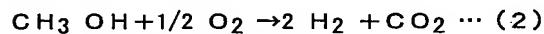
【0017】再循環ライン3には、改質部1a出口側に出口弁14、入り口側に入り口弁15が設けられ、入り口弁14側より順に冷却器11、再循環プロワ12、ヒータ13が設けられている。冷却器11は冷却水によりガスを冷却し水蒸気を水としてドレンで排出し、再循環プロワ12は再循環ライン3のガスを循環させる。ヒータ13は改質触媒の温度が下がった場合に循環ガスを改質に必要な温度まで加熱する。

【0018】このように構成された装置の停止時の動作について説明する。燃料電池2を停止させるとともに改質器1に接続するラインを遮断するため、燃料供給弁16、水供給弁17、改質器出口弁18を閉鎖する。これとともに出口弁14と入り口弁15を開き、冷却器11と再循環プロワ12を稼働する。ヒータ13は改質温度が下がった時稼働する。これにより改質部1a内の残留ガスは再循環ライン3に入り、水分およびメタノールは冷却器11でドレンとして排出される。水分およびメタノールが完全に除去された後、出口弁14と入り口弁15を閉鎖することにより、改質触媒は水素を主とする改質ガス内に存在することになり、停止中に水分やメタノールが触媒表面に付着するのを防止することができる。

【0019】次に第2実施形態を図2を用いて説明する。図1と同一符号は同一のものを表す。第2実施形態は、第1実施形態に対して再循環ライン3が相違し、冷却器11を取り外し、ヒータ13の下流側に水素透過膜20を設けたもので、他は図1と同じである。水素透過膜20は、(1)式で発生する水分や炭酸ガス等の水素ガス以外のガスを除去し水素ガスのみ透過する膜で、300°C程度で効率よく作動するので、ヒータ13によ

り、循環ガスを300°C程度に加熱する。第1実施形態は冷却器11で、循環ガス中の水分を除去したのに対し、第2実施形態では、水素透過膜で水分及び炭酸ガス等水素ガス以外のものを除去する点が相違し、他は同じである。

【0020】次に第3実施形態を図3を用いて説明する。図2と同一符号は同一のものを表す。第3実施形態は、第2実施形態に対して再循環ライン3の構成は同一であるが、改質器1が改質部のみで燃焼部は設けられていない。改質器1には、燃料ライン6と水ライン7と空気ライン8とが設けられ、空気ライン8には空気供給弁19が設けられている。改質器1には部分酸化および水蒸気改質を行う触媒が充填されている。この触媒の下で先ず燃料ガスのメタノールの一部と空気が次の(2)式で示す部分酸化を行う。



この反応は発熱反応である。

【0021】この発熱反応による熱で、(1)式に示す改質反応が行われる。このように発熱反応と吸熱反応が行われるので、外部から改質部に熱を供給する必要がない。

【0022】改質器1の構成が変わっても改質器1停止時の動作は第2実施形態の場合と同じである。つまり、燃料電池2を停止させるとともに改質器1に接続するラインを遮断するため、燃料供給弁16、水供給弁17、空気供給弁19、改質器出口弁18を閉鎖する。これとともに出口弁14と入り口弁15を開き、再循環プロワ12とヒータ13を稼働する。これにより改質器1内の残留ガスは再循環ライン3に入り、水分、炭酸ガス、その他のガス等、水素ガス以外のガスや水分を水素透過膜20で除去し、水素ガスのみ改質器1に戻す。改質器内残留ガスを水素ガスにした後、出口弁14と入り口弁15を閉鎖することにより、改質触媒は水素ガス内に存在することになり、改質触媒中に供給空気の酸素が残留することによる酸化を防止することができ、また、停止中に水分やメタノールが触媒表面に付着するのを防止することができる。

【0023】次に第4実施形態を図4を用いて説明する。図3と同一符号は同一のものを表す。第4実施形態は、第3実施形態が再循環ライン3にヒータ13と水素透過膜20を設け、改質器内の残留ガスを水素ガスのみにするのに対し、図1に示す冷却器11と触媒燃焼器21を設け、冷却器11により水分、メタノールをドレンとして除去するとともに、改質器1に供給された空気中の酸素と改質ガス中の水素を用いて触媒燃焼器21で燃焼する。この燃焼によって発生する水分は冷却器11によりドレンとして除去される。改質ガス中の酸素は水素よりもずっと少ないので、酸素がなくなると燃焼が停止し、水分の発生もなくなる。その後、冷却器11、最循環プロワ12を停止し、出口弁15と入り口弁14を閉

鎖することにより改質器停止時の水分、メタノール等の改質触媒表面への付着を防止することができるとともに、酸素による改質触媒の酸化を防止することができる。

#### 【0024】

【発明の効果】以上の説明より明らかなように、本発明は、改質器に再循環ラインを設け、改質器停止時に改質器内のガスを循環して水分や炭酸ガスを除去して水素ガスまたは水素ガスを主とするドライなガスを改質器に戻し、このガスを保持することにより、停止中に水分やメタノールが触媒表面に付着するのを防止することができ、また部分酸化等で改質に酸素を用いる場合は、酸素による改質触媒の酸化を防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態の構成を示す図である。

【図2】本発明の第2実施形態の構成を示す図である。

【図3】本発明の第3実施形態の構成を示す図である。

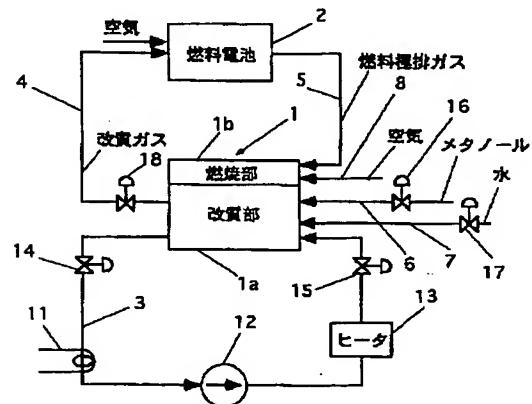
【図4】本発明の第4実施形態の構成を示す図である。

#### 【符号の説明】

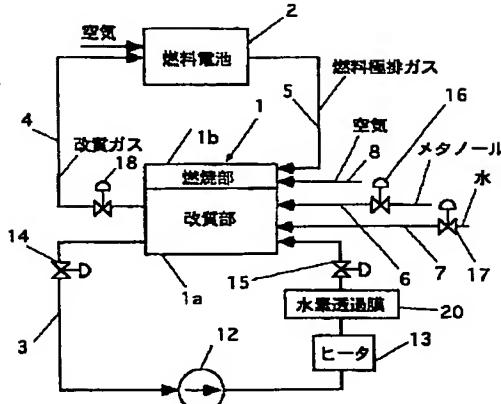
1 改質器

- |     |         |
|-----|---------|
| 1 a | 改質部     |
| 1 b | 燃焼部     |
| 2   | 燃料電池    |
| 3   | 再循環ライン  |
| 4   | 改質ガスライン |
| 5   | 排ガスライン  |
| 6   | 燃料ライン   |
| 7   | 水ライン    |
| 8   | 空気ライン   |
| 11  | 冷却器     |
| 12  | 再循環プロワ  |
| 13  | ヒータ     |
| 14  | 出口弁     |
| 15  | 入り口弁    |
| 16  | 燃料供給弁   |
| 17  | 水供給弁    |
| 18  | 改質器出口弁  |
| 19  | 空気供給弁   |
| 20  | 水素透過膜   |
| 21  | 触媒燃焼器   |

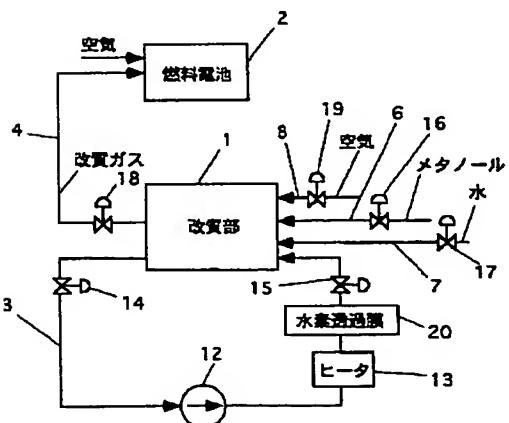
【図1】



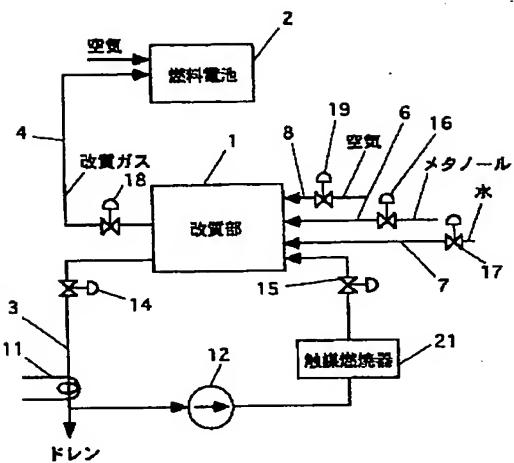
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 渡部 武憲

東京都江東区豊洲3丁目1番15号 石川島  
播磨重工業株式会社東ニテクニカルセンタ  
一内

Fターム(参考) 5H027 AA06 BA01 BA09 BA16 MM12